

MEMBRANE-ELECTRODE JOINING BODY FOR SOLID POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL

Publication number: JP2002246041 (A)

Publication date: 2002-08-30

Inventor(s): KOSAKO SHINYA; HOSAKA MASATO

Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

Classification:

- international: *H01M4/90; H01M8/02; H01M8/10; H01M4/90; H01M8/02; H01M8/10; (IPC1-7): H01M8/02; H01M4/90; H01M8/10*

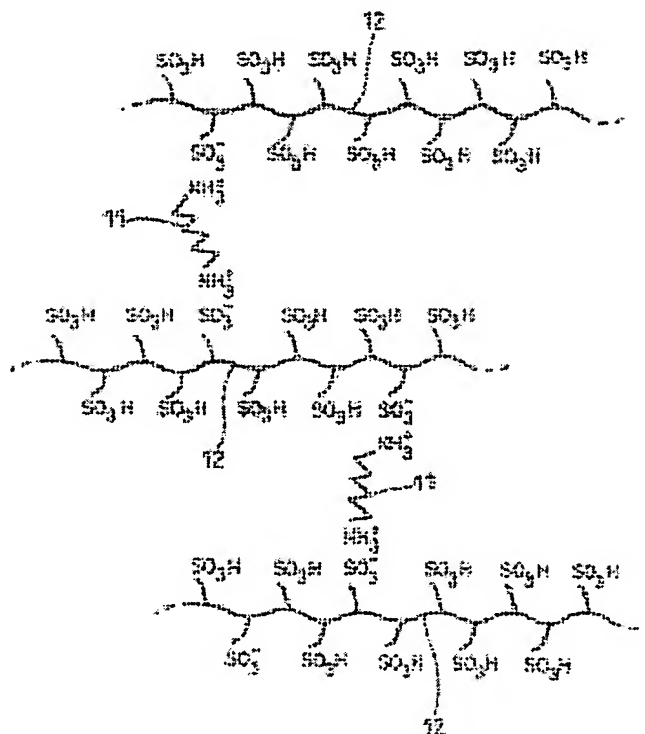
- European:

Application number: JP20010045615 20010221

Priority number(s): JP20010045615 20010221

Abstract of JP 2002246041 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gas diffusion electrode joining body and a solid polymer fuel cell, enabling the use of a perfluorosulfonic ionomer having high proton conductivity and superior performance in a gas diffusion electrode joint producing method for the polymer fuel cell, having high reliability, lower internal resistance, low-humidification or non-humidification operating adaptability and high output. **SOLUTION:** A multiple functional base compound is added to a catalyst layer or a solid polymer electrolytic membrane of a gas diffusion electrode by giving network crosslinking to the ionomer, thereby preventing the flow of the ionomer out of the layer.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-246041

(P2002-246041A)

(43) 公開日 平成14年8月30日 (2002. 8. 30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 M	8/02	H 0 1 M	8/02
	4/90		4/90
	8/10		8/10
			E 5 H 0 1 8
			P 5 H 0 2 6
			B

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-45615(P2001-45615)

(22) 出願日 平成13年2月21日 (2001. 2. 21)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 古佐小 慎也

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 保坂 正人

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS01 EE03 EE05 EE16

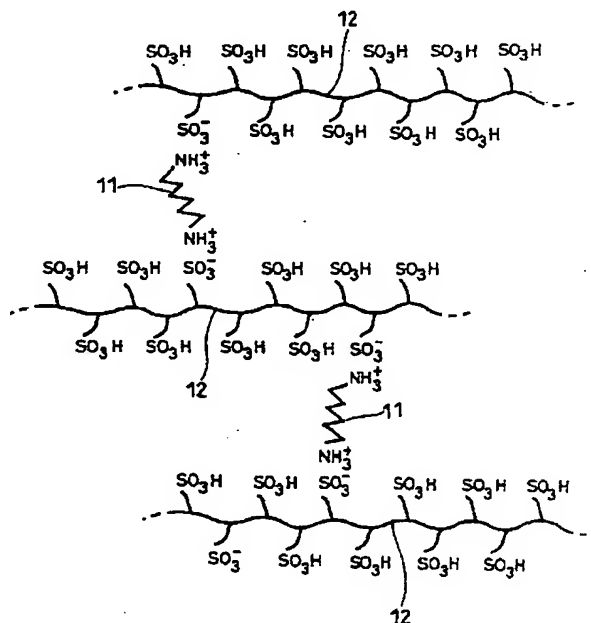
5H026 AA06 EE02 EE05 EE17

(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池用膜・電極接合体

(57) 【要約】

【課題】 固体高分子型燃料電池のガス拡散電極接合体の製造方法において、プロトン伝導度の高い性能の優れたパーフロオロスルホン酸イオノマーを使用でき、信頼性の優れた、内部抵抗の低い、低加湿または無加湿作動に適した、高出力のガス拡散電極接合体、および固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】 ガス拡散電極の触媒層もしくは固体高分子電解質膜の中に、多官能塩基性化合物を添加し、イオノマーをネットワーク状に架橋することにより、イオノマーが層から流れ出ないようにする。



【請求項の範囲】

【請求項1】 固体高分子電解質膜と前記固体高分子電解質膜の両側に配した一対の電極とからなり、

少なくとも一方の前記電極が、貴金属触媒および炭素粉末からなる触媒層、高分子電解質ならびに多官能性塩基性化合物を含む混合物からなる触媒層と、ガス拡散層とにより構成されていることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用の膜・電極接合体。

【請求項2】 固体高分子電解質膜と前記固体高分子電解質膜の両側に配した一対の電極とからなり、

少なくとも一方の前記電極が、貴金属触媒および塩基性表面官能基を有する炭素粉末からなる触媒層ならびに高分子電解質からなる触媒層と、ガス拡散層とにより構成されていることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用の膜・電極接合体。

【請求項3】 固体高分子電解質膜と前記固体高分子電解質膜の両側に配した一対の電極とからなり、

前記固体高分子電解質膜が多官能性塩基性化合物を含むことを特徴とする固体高分子電解質膜とガス拡散電極とからなる固体高分子電解質型燃料電池用の膜・電極接合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

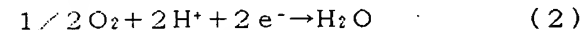
【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型燃料電池（以下、「PEFC」という。）に使用する固体高分子電解質膜と電極との接合体に関する。

【0002】

【従来の技術】PEFCは、図3に示すように電解質であるフィルム状の高分子電解質膜31とガス拡散電極36および37との接合体からなり、両者はホットプレスによって接合されている。そして、負極触媒層33では、式（1）：



で表される反応が起こっており、正極触媒層35では、式（2）：



で表される反応が起こっている。そして、上記反応が起こる際、負極で発生したプロトンが高分子電解質膜31を介して正極へ移動する。このようなPEFCには、高い出力電流密度を出すことが要求されるが、使用する高分子電解質膜としては高いプロトン伝導性を持つこと、すなわち低い内部抵抗を持つことが必要とされる。

【0003】PEFCの高分子電解質には、通常米国デュポン社製のNafion 112に代表されるパーフロオロスルホン酸イオノマーからなる高分子電解質膜が使用されており、約30～50μmの厚さを有する膜が実用化されている。また、Nafionより高いプロトン伝導度を持つパーフロオロスルホン酸イオノマーからなる高分子電解質膜としては、例えば旭硝子（株）製のFlemion SH膜や旭化成（株）のAciplex-

Sなどがあげられるが、これらはNafion 112膜よりスルホン基を多く含むものである。PEFCでは、高い出力電流密度を出させるため、よりプロトン伝導性の大きい、よりスルホン基を多く含む高分子電解質膜の開発が行われている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、高いプロトン伝導度を有するパーフロオロスルホン酸イオノマーなどの高分子電解質は、スルホン酸基などの親水基を分子鎖中に多く含むため、水に溶け易くアイオノマーが燃料電池の運転作動中に徐々にカーボンペーパーなどのガス拡散層へ流れ出してしまう傾向にあった。そのため、固体高分子電解質膜と電極との界面において、反応ガスの供給路となる細孔と、含水によりプロトン導電性を持った高分子電解質と、電子伝導体の電極材料とが形成する三相界面の反応面積が徐々に狭くなり、出力が低下してしまうという問題があった。さらに、固体高分子電解質膜と電極との接合体の外側に配置されるガス流路を有する集電体が金属からなる場合、溶け出した酸性イオノマーによりその集電体が徐々に腐食し、燃料電池の信頼性を著しく低下させるという問題もあった。

【0005】したがって、本発明は、上述のような従来の問題を解決するために、高いプロトン伝導度を有する固体高分子電解質を使用し、耐久性に優れ、高い性能を発揮する固体高分子電解質膜と電極との接合体およびこの接合体を用いて構成した固体高分子電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、固体高分子電解質膜と前記固体高分子電解質膜の両側に配した一対の電極とからなり、少なくとも一方の前記電極が、貴金属触媒および炭素粉末からなる触媒層、高分子電解質ならびに多官能性塩基性化合物を含む混合物からなる触媒層と、ガス拡散層とにより構成されていることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用の膜・電極接合体を提供する。この接合体において、前記多官能性塩基性化合物は多官能アミンであるのが有効である。また、前記触媒層が、高分子電解質に対して0.1～10wt%の多官能性塩基性化合物を含むのが有効である。

【0007】さらに本発明は、固体高分子電解質膜と前記固体高分子電解質膜の両側に配した一対の電極とからなり、少なくとも一方の前記電極が、貴金属触媒および塩基性表面官能基を有する炭素粉末からなる触媒層ならびに高分子電解質からなる触媒層と、ガス拡散層とにより構成されていることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用の膜・電極接合体をも提供する。この接合体において、前記塩基性表面官能基がアミンであるのが有効である。

【0008】さらに、本発明は、固体高分子電解質膜と

前記固体高分子電解質膜の両側に配した一対の電極とからなり、前記固体高分子電解質膜が多官能性塩基性化合物を含むことを特徴とする固体高分子電解質膜とガス拡散電極とからなる固体高分子電解質型燃料電池用の膜・電極接合体を提供する。この場合も、前記多官能性塩基性化合物が多官能アミンであるのが有効である。また、前記固体高分子電解質膜が、高分子電解質の1～10wt%の多官能性塩基性化合物を含むのが有効である。前記多官能性塩基性化合物の主鎖部分がフッ素置換されているのも有効である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明に係る固体高分子電解質膜とガス拡散電極とからなる固体高分子電解質型燃料電池用の接合体は、多官能性塩基性化合物または塩基性表面官能基を有する炭素粉末を含むことに最大の特徴を有する。この多官能性塩基性化合物は、接合体を構成する固体高分子電解質膜および／または触媒層に含ませることができ、高分子電解質であるイオノマーのスルホン酸基の一部と結合して3次元のネットワークを形成し、イオノマーがドレイン水によってガス拡散層に流れ出にくいようにする。また、塩基性表面官能基を有する炭素粉末は、膜・電極接合体を構成する触媒層に含ませることができ、高分子電解質のイオノマーのスルホン酸基の一部と結合し、イオノマーがドレイン水に溶けて流出するのを防ぐ。これにより、ガス拡散層はガス透過性を維持し、触媒層および高分子電解質膜はプロトン伝導性を損なわなくなるという機能を発揮する。

【0010】本発明に係る固体高分子電解質膜と前記固体高分子電解質膜の両面に配した一対の電極とからなる固体高分子電解質型燃料電池用の膜・電極接合体について説明する。触媒層に多官能性塩基性化合物を含む場合、本発明の固体高分子電解質型燃料電池用の膜・電極接合体は、固体高分子電解質膜と前記固体高分子電解質膜の両面に配した一対の電極とからなり、少なくとも一方の前記電極を、貴金属触媒と炭素粉末とからなる触媒体、高分子電解質および多官能性塩基性化合物を含む混合物からなる触媒層と、カーボンペーパー、カーボンクロスなどからなるガス拡散層とにより構成する。図1のように、この多官能性塩基性化合物11がイオノマー12のスルホン酸基の一部と結合して3次元のネットワークを形成し、イオノマーの流出を抑制するという効果を奏する。

【0011】前記多官能性塩基性化合物は、一つの分子にスルホン基と反応可能な二つ以上の官能基を有するものであればよく、例えばエチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミンなどの2官能アミン、ジエチレントリアミンなどの3官能アミン、ベンレンジアミン、1, 2, 3-トリアミノベンゼン、1,

2, 3, 4-テトラアミノベンゼンなどの芳香族多官能アミン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エンなどのアミノ基を有する化合物、ストレプトマイシンなどのNを含む多糖類、ビタミンB2、ビタミンB12などのビタミン類、キサンプテリン、ロイコプテリン、メトトレキセートなどのアザナフタレン類、キニン、ストリキーネ、ブルシンなどのアルカロイド類、グリシルアラニン、アラニルグリシン、アスパルテーム、グルタチオンなどのポリペプチド類、ピリダジン、ピリミジン、トリアジン類、テトラジン類、シンノリン、キナゾリン、フタラジン、キノキサリン、プテリジン、リゼルギン酸ジエチルアミド、アデニン、ベンゾイミダゾール、プリン、ヒドラジド、ニコチン、テトラヒドロ葉酸、ヘキサメチレンテトラミン、4, 4'-ジアミノビフェニルなどがあげられる。なかでも、比較的マイルドな条件で酸と塩基の化学反応が起こるという観点から、多官能性アミンであるのが好ましい。

【0012】また、前記多官能性塩基性化合物の骨格部分の水素がフッ素置換されているのが好ましい。フッ素置換されていることで、水素原子引き抜き反応などによる分解を防止でき、高い信頼性を実現できるからである。前記フッ素置換多官能アミンとしては、テトラフルオロ-p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、2, 4, 6-トリス(パーフルオロヘプチル)-1, 3, 5-トリアジンなどがあげられる。

【0013】また、前記触媒層における多官能性塩基性化合物は、高分子電解質に対して0. 1～10wt%であるのが好ましい。これは、スルホン酸などの酸基の全数の数%程度の置換率ならば、プロトン伝導度への影響は小さいからである。つぎに、触媒層に塩基性表面官能基を有する炭素粉末を含む場合、本発明に係る固体高分子電解質型燃料電池用の膜・電極接合体は、固体高分子電解質膜と前記固体高分子電解質膜の両側に配した一対の電極とからなり、少なくとも一方の前記電極が、貴金属触媒と塩基性表面官能基を有する炭素粉末とからなる触媒体、および高分子電解質からなる触媒層と、ガス拡散層とにより構成する。図2のように、触媒層中の前記炭素粉末23の塩基性表面官能基21が、イオノマー24の一部のスルホン酸基と結合してイオノマーの流出を抑制するという効果を奏する。炭素粉末23上の塩基性表面官能基21は、イオノマーとの混合前に、例えば炭素粉末表面にあるカルボキシル基などと置換させておく。塩基性表面官能基としては、比較的マイルドな条件で酸と塩基の化学反応が起こるという観点から、アミン類であるのが好ましい。また、前記炭素粉末上の塩基性表面官能基の数は、1個でもよい。塩基性物質が単分子の場合は、官能基を2個以上有しないと架橋効果がないので、前記塩基性物質はイオノマーと共に流出してしま

す、塩基性物質の基質が炭素粉末の場合、炭素粉末は触媒層中で固定されているため、塩基性官能基が1価のイオノマーと共に流出することはない。また、上記の作用から推みると、全炭素粉末の表面に塩基性官能基を固定する必要もない。また、全イオノマーと表面官能基が結合する必要もない。投錯効果により、一部のイオノマーと結合していれば、流出は充分抑制できるからである。

【0014】さらに、高分子電解質膜に多官能性塩基性化合物を含む場合、本発明に係る固体高分子電解質型燃電池用膜・電極接合体は、固体高分子電解質膜とこの膜の両面に配した電極とからなる接合体であって、前記固体高分子電解質膜に多官能性塩基性化合物を含む。こゝでも、上述したように、多官能性塩基性化合物が多官能性アミンであるのが好ましく、また、多官能性塩基性化合物の固体高分子電解質に対する重量は、1~10wt%であるのが好ましい。スルホン酸などの酸基の置換率が低ければ、プロトン伝導度への影響も小さいからである。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて詳細に説明するが、本発明はこれらにのみ限定されるものではない。

実施例1 まず、*n*-酢酸ブチル($\text{CH}_3\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$)50.0gに、白金触媒を25重量%担持させた炭素微粉末6.0gを入れ、超音波をかけながらスターラーを使用して10分間攪拌、分散させた。つぎに、上記の分散液に高分子電解質(旭硝子(株)製のFlemion)の9重量%エタノール溶液40.0gを攪拌しながら徐々に加え、高分子電解質のコロイドを触媒を担持した炭素微粉末表面に吸着させた。全ての高分子電解質溶液を添加し終えて1時間後、攪拌を停止すると上澄み液は透明に変化した。この触媒混合液にヘキサメチレンジアミンを0.10g混合し、1時間超音波分散させ、触媒ペーストを得た。つぎに、フッ素樹脂分散液(ダイキン工業(株)ND-1)に浸した後300℃で焼成した(株)東レ製のカーボンペーパー基板上に、前記触媒ペーストを約30μm塗着した。さらに、膜厚50μmの固体高分子電解質膜(旭硝子(株)製のFlemionSH50)の両面に上記電極を120~140℃の温度、50~70kg/cm²の圧力を加えて10分間ホットプレスし、膜・電極接合体を作製した。この膜・電極接合体をセパレータで挟み、単電池を組み、電池温度75℃、水素露点70℃、空気露点65℃、水素利用率70%、酸素利用率40%、電流密度0.7A/cm²の条件で250時間運転させたが、電圧の初期0.65Vからの低下は0.03Vであった。

【0016】《比較例1》*n*-酢酸ブチル($\text{CH}_3\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$)50.0gに、白金触媒を25重量%担持させた炭素微粉末6.0gを入れ、超音波

をかけながらスターラーを使用して10分間攪拌、分散させた。つぎに、上記の分散液に高分子電解質(旭硝子(株)製のFlemion)の9重量%エタノール溶液40.0gを攪拌しながら徐々に加え、高分子電解質のコロイドを触媒を担持した炭素微粉末表面に吸着させた。全ての高分子電解質溶液を添加し終えてさらに1時間攪拌し、触媒ペーストを得た。つぎに、フッ素樹脂分散液(ダイキン工業(株)ND-1)に浸した後300℃で焼成した(株)東レ製のカーボンペーパー基板上に、前記触媒ペーストを約30μm塗着した。さらに、膜厚50μmの固体高分子電解質膜(旭硝子(株)製のFlemionSH50)の両面に上記電極を120~140℃の温度、50~70kg/cm²の圧力を加えて10分間ホットプレスし、膜・電極接合体を作製した。この電池を実施例1と同様な条件で250時間運転させたところ、初期の電圧0.67Vから0.12Vの低下が見られた。

【0017】《実施例2》まず、白金触媒を25重量%担持させた炭素微粉末7.0g、エタノール20ml、ヘキサメチレンジアミン1.0gを三口フラスコに入れ、10分間還流煮沸させた。つぎに、この分散液を濾過し、濾紙の上からエタノールと水で十分に洗浄したのち乾燥させ、表面のカルボキシル基の一部をヘキサメチレンジアミンとアミド結合させた白金触媒担持炭素微粉末を得た。この白金触媒担持炭素微粉末6.0gに*n*-酢酸ブチル($\text{CH}_3\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$)50.0gを加え、超音波をかけながらスターラーを使用して10分間攪拌、分散させた。つぎに、上記の分散液に高分子電解質(旭硝子(株)製のFlemion)の9重量%エタノール溶液40.0gを攪拌しながら徐々に加え、高分子電解質のコロイドを触媒を担持した炭素微粉末表面に吸着させた。全ての高分子電解質溶液を添加し終えて1時間さらに攪拌を続け、触媒ペーストを得た。つぎに、実施例1と同様にフッ素樹脂分散液(ダイキン工業(株)ND-1)に浸した後300℃で焼成した(株)東レ製のカーボンペーパー基板上に、前記触媒ペーストを約30μm塗着した。さらに、膜厚50μmの固体高分子電解質膜(旭硝子(株)製のFlemionSH50)の両面に上記電極を120~140℃の温度、50~70kg/cm²の圧力を加えて10分間ホットプレスし、膜・電極接合体を作製した。この膜・電極接合体をセパレータで挟み、単電池を組み、実施例1と同様な条件で250時間運転させたところ、電圧の初期0.66Vからの低下は0.04Vであった。

【0018】《実施例3》高分子電解質(旭硝子(株)製のFlemion)7重量%エタノール溶液40mlに、ヘキサメチレンジアミンを0.05g混合し超音波で攪拌した後直径12cmのシャーレに入れ、一昼夜室温で乾燥させた後、130℃で2時間乾燥させて、50μmの厚さの固体高分子電解質キャスト膜を得た。これ

を、比較例1と全く同様な方法で作製した触媒層付きカーボンペーパーに挟んで膜・電極接合体を作製し、単電池を得た。この膜・電極接合体をセパレータで挟み、単電池を組み、実施例1と同様な条件で250時間運転させたところ、電圧の初期0.63Vからの低下は0.05Vであった。なお、本実施例、比較例では、触媒ペーストをカーボンペーパー基板の上に塗着しガス拡散電極を作製したが、本発明は触媒層および/または固体高分子電解質膜の組成に特徴があるので、他の作製法、例えば、白金担持炭素微粉末と高分子電解質をエタノールに分散した触媒ペーストをポリプロピレン、テフロン（登録商標）などのフィルムに一度塗ったあと固体高分子電解質膜に熱転写して膜・電極接合体を作製する方法や、直接固体高分子電解質膜に触媒ペーストを塗着する方法でも同様の効果があることは言うまでもない。

【0019】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、高いプロトン伝導度を有する固体高分子電解質を使用し、耐久性に優れ、かつ高い性能を発揮する固体高分子電解質膜と電極との接合体およびそれを用いて構成した固体高分

子型燃料電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に係わる固体高分子電解質型燃料電池用膜・電極接合体の触媒層中のイオノマーと二官能アミンの相互作用を示す模式図

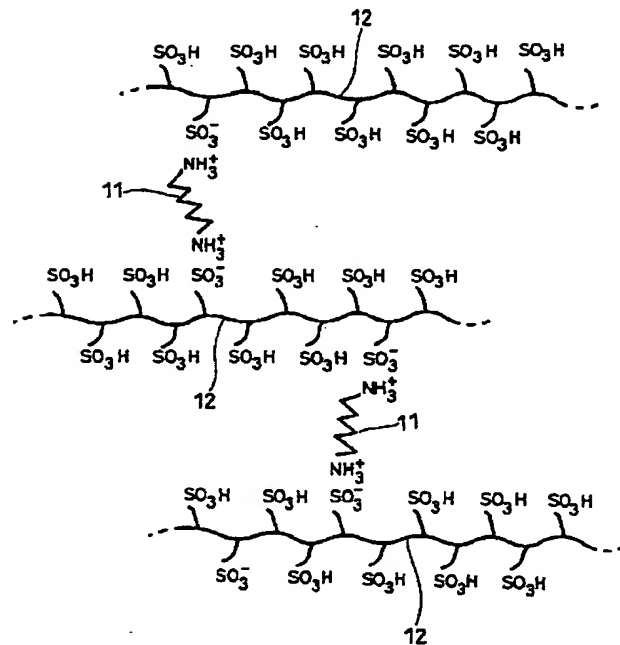
【図2】本発明の実施例2に係わる固体高分子電解質型燃料電池用膜・電極接合体の触媒層中のイオノマーと炭素微粉末上の塩基性官能基との相互作用を示す模式図

【図3】比較例1による膜・電極接合体の断面図

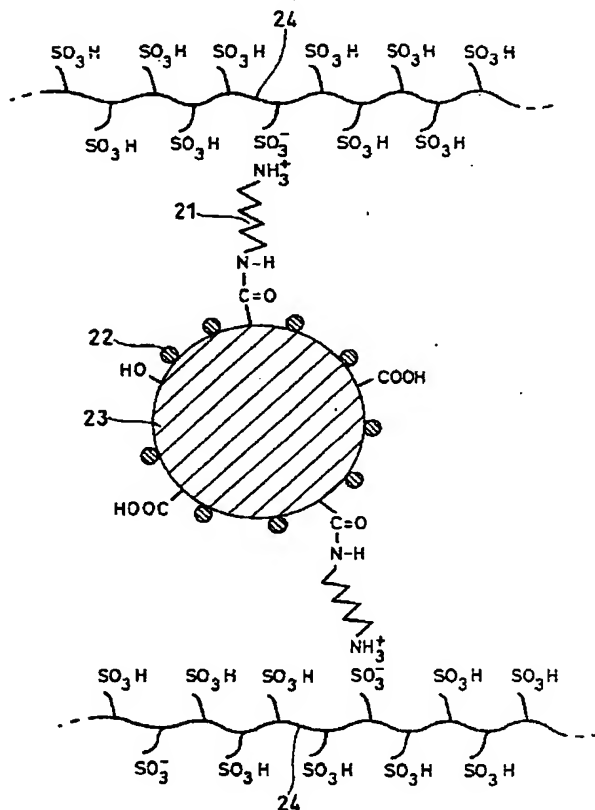
【符号の説明】

- 11 二官能性アミン
- 12 イオノマー
- 21 塩基性表面官能基
- 22 白金触媒
- 23 炭素微粉末
- 24 イオノマー
- 31 高分子電解質フィルム
- 32、34 カーボンペーパー
- 33、35 触媒層
- 36、37 ガス拡散電極

【図1】



【図2】



(6)

特開2002-246041

【図3】

